



MANUFACTURE OF HIGH TOUGHNESS COVERED SINTERED ALLOY**Publication number:** JP61194131 (A)**Publication date:** 1986-08-28**Inventor(s):** TANIGUCHI YASURO; SASAKI HISASHI; UEKI MITSUO;
KOBORI KEIICHI**Applicant(s):** TOSHIBA TUNGALOY CO LTD**Classification:**

- **international:** C23C16/30; B22F3/24; B23B27/14; C22C1/05; C22C29/00;
C22C29/02; C22C29/04; C22C29/06; C22C29/08; C22C29/10;
C22C29/16; C22C32/00; C23C16/30; B22F3/24; B23B27/14;
C22C1/05; C22C29/00; C22C29/02; C22C29/06; C22C32/00;
(IPC1-7): B22F3/24; B23B27/14; C22C1/05; C22C29/02;
C23C16/30

- **European:**

Application number: JP19850033904 19850222**Priority number(s):** JP19850033904 19850222**Also published as:** JP2015622 (B) JP1589698 (C)**Abstract of JP 61194131 (A)**

PURPOSE:To obtain the titled alloy in which resistances to wear and plastic deformation, breakage, by composing surface part of sintered alloy contg. WC, of surface layer in which soft layer and hard layer are arranged alternately and in parallel respectively, and forming covered layer on surface of the layer.
CONSTITUTION:Powder mixture of WC, metallic compound composed of >=one kind among carbide, nitride of metal in groups 4a, 5a, 6a of periodic table or mutual solid soln. of these, and metal powder of >=one kind among Fe, Co, Ni, is pressed to compacted body. Next, the body is treated at 1,300-1,500 deg.C temp. in vacuum or nonoxidizing gaseous atmosphere, to prepare sintered alloy having surface layer.; Only the surface layer is decarbonized and/or denitrided in 1,290-1,360 deg.C region in which liquid phase is caused and solid phase is caused in low carbon and/or low nitrogen region in sintered alloy. As the result, softer layer and harder layer than sintered alloy are piled alternately, to obtain the aimed titled alloy.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-194131

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和61年(1986)8月28日

C 22 C 1/05
 B 22 F 3/24
 // B 23 B 27/14
 C 22 C 29/02
 C 23 C 16/30

1 0 2

7511-4K
 7511-4K
 6642-3C
 6411-4K
 8218-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑰ 発明の名称 高靱性被覆焼結合金の製造方法

⑱ 特 願 昭60-33904

⑲ 出 願 昭60(1985)2月22日

⑳ 発 明 者 谷 口 泰 朗 川崎市幸区塚越1丁目7番地 東芝タンガロイ株式会社内
 ㉑ 発 明 者 佐 々 木 恒 川崎市幸区塚越1丁目7番地 東芝タンガロイ株式会社内
 ㉒ 発 明 者 植 木 光 生 川崎市幸区塚越1丁目7番地 東芝タンガロイ株式会社内
 ㉓ 発 明 者 小 堀 景 一 川崎市幸区塚越1丁目7番地 東芝タンガロイ株式会社内
 ㉔ 出 願 人 東芝タンガロイ株式会 川崎市幸区塚越1丁目7番地
 社

明 細 書

1. 発明の名称

高靱性被覆焼結合金の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 炭化タングステンと周期律表4a, 5a, 6a族金属の炭化物, 窒化物もしくはこれらの相互固溶体の中の少なくとも1種とでなる金属化合物粉末とFe, Co, Niの中の少なくとも1種の金属粉末との混合粉末を圧粉体又は成形体にし、次いで真空又は非酸化性ガス雰囲気中で無加圧もしくは加圧しながら昇温して表面層を有する焼結合金を作製し、該表面層を有する焼結合金の表面に被覆層を形成してなる被覆焼結合金の製造方法において、前記表面層は、焼結合金に液相が生じ、かつ焼結合金の低炭素領域及び／又は低窒素領域では固相となる温度領域内で焼結合金の表面部のみを脱炭及び／又は脱窒させることによって焼結合金内部よりも軟質な層と硬質な層とを交互に積層させたことを特徴とする高靱性被覆焼結合金の製造方法。

(2) 上記温度領域内が1290℃～1360℃であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の高靱性焼結合金の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、切削用工具、耐摩耗用工具及び耐衝撃用工具に適する被覆焼結合金の製造方法に係り、具体的には焼結合金の表面に表面層を作成し、この表面層の表面に被覆層を形成することにより耐摩耗性は勿論のこと耐塑性変形性、耐欠損性を向上させた高靱性被覆焼結合金の製造方法に関する。

(従来技術)

従来、炭化タングステン基焼結合金の表面に周期律表4a, 5a, 6a族金属の炭化物, 窒化物, 酸化物, ホウ化物, ケイ化物, 硫化合物及びこれらの相互固溶体並びにアルミニウムの酸化物, 窒化物, 酸窒化物の中の少なくとも1種の単層又は2種以上からなる多重層の被覆層を形成してなる被覆焼結合金は多数提案され、その一部は広く

実用されている。これらの被覆焼結合金は、被覆層が耐摩耗性の向上にすぐれた効果を発揮するものの、焼結合金自体のもつ靱性を低下させる傾向にある。そこで被覆層と焼結合金のそれぞれを追究することによって被覆焼結合金の寿命向上を目的とする試みが行なわれている。

(発明が解決しようとする問題点)

被覆焼結合金の耐欠損性を高めて寿命を向上させる1つの方法として、焼結合金表面部の靱性を高める方法がある。その方法としては、例えば焼結合金の表面にCoなどの金属をメッキする方法、又は焼結合金中に含有しているFe、Co、Niなどをその表面部にしみ出させる方法、更には焼結合金を液相が発生する温度以上に加熱して、その表面を浸炭させる方法などがある。しかしながらこれらの方法では、表面部が単に軟質な層からなる焼結合金になっているだけである。この軟質な層の表面に被覆層を形成した被覆焼結合金は、靱性が向上し、耐欠損性がすぐれているけれども負荷が作用すると焼結合金表面部の軟質な

相(L)、固相+液相($\beta + L$)、固相(β)と変りうることを示している。

そこで本発明者らは、焼結合金における高炭素合金側で結合相が液相又は固相+液相となる温度以上で、かつ低炭素合金側で結合相が固相である温度、例えば第2図に示した斜線部分の温度において、高炭素合金側で焼結合金の表面部のみを脱炭すると、焼結合金の内部は液相状態にもかかわらず焼結合金の表面部は全て固相になるという考えのもとに追究した。その結果、焼結合金の表面部は凝固収縮により合金の内部に対して圧縮応力を作用させ、そのために焼結合金内部の液相は合金の表面部に向って移動して合金表面部では結合相が富化される。このとき、焼結合金の表面部を脱炭することによって移動した液相状態の結合相は直ちに固相になる。このような過程を繰り返すことによって焼結合金の表面部は、結合相が富化され、しかも合金の内部に比べて軟質な層と硬質な層が合金の表面に対して平行に作成されることを究明することによって本発明を完成するに至っ

たものである。これらの被覆焼結合金は、被覆層が耐摩耗性の向上にすぐれた効果を発揮するものの、焼結合金自体のもつ靱性を低下させる傾向にある。そこで被覆層と焼結合金のそれぞれを追究することによって被覆焼結合金の寿命向上を目的とする試みが行なわれている。

本発明は、上記のような従来の製造方法により得る被覆焼結合金の問題点を解決したもので、具体的には焼結合金の表面部が軟質な層と硬質な層とを交互に形成した表面層で、しかも軟質な層と硬質な層が焼結合金の表面に対し平行に配置した表面層として存在させ、この表面層の表面に被覆層を形成させる高靱性被覆焼結合金の製造方法の提供を目的とする。

(問題点を解決するための手段)

Gurlad (J-Metals (1954), 285) によると、WC-Co焼結合金は、合金炭素量によって液相出現温度が異なり、第1図に示すように低炭素合金の方が高炭素合金に比べて約60℃高く、固相線ABは略直線的に変化することを明らかにしている。このことは、同一温度下であっても合金炭素量によって焼結合金の結合相であるCoが液

相(L)、固相+液相($\beta + L$)、固相(β)と変りうることを示している。

相(L)、固相+液相($\beta + L$)、固相(β)と変りうることを示している。すなわち、本発明の高靱性被覆焼結合金の製造方法は、炭化タングステンと周期律表4a、5a、6a族金属の炭化物、窒化物もしくはこれらの相互固溶体の中の少なくとも1種とでなる金属化合物粉末とFe、Co、Niの中の少なくとも1種の金属粉末との混合粉末を圧粉体又は成形体にし、次いで真空又は非酸化性ガス雰囲気中で無加圧もしくは加圧しながら昇温して表面層を有する焼結合金を作製し、該表面層を有する焼結合金の表面に被覆層を形成してなる被覆焼結合金の製造方法において、前記表面層は、焼結合金に液相が生じ、かつ焼結合金の低炭素領域及び/又は低炭素領域では固相となる温度領域内で焼結合金の表面部のみを脱炭及び/又は脱室させることによって焼結合金内部よりも軟質な層と硬質な層とを交互に積層させたことを特徴とするものである。このような本発明の高靱性被覆焼結合金の製造方法における出発原料は、従来から使用されている市販の粉末が使用でき、特に出発原料中の炭

素量及び／又は窒素量は焼結合金としたときに炭素及び／又は窒素の不足によって
 γ 相(W: C₀) Cなどの第3相が生じない、
 例えば高炭素及び／又は高窒素領域側に調節した粉末を使用することが望ましいが、特に脱炭及び／又は脱窒処理後に少なくとも合金表面部に遊離炭素が生じないような炭素量及び／又は窒素量である方が得られる焼結合金の強度上から一層望ましいものである。また、出発原料中の炭素量及び／又は窒素量の不足によつて γ 相などの第3相が生じる領域もしくは炭素量及び／又は窒素量が不足傾向であるけれども γ 相などの第3相が生じない低炭素及び／又は低窒素領域側にある出発原料粉末を使用する場合は、出発原料粉末の配合時に炭素を添加したり、又は焼結時に水素とメタン、窒素、アンモニア、ヒドラジンなどのガスにより浸炭及び／又は窒化処理を施すことによって本発明の高靱性被覆焼結合金の製造方法として使用することもできる。このような出発原料粉末の混合粉碎は、ステンレス製容器又はステンレスに超硬

密化の促進及び強度の向上を計ることもできる。焼結温度は、出発原料粉末の種類又は配合成分もしくは前述した製造条件によっても異なるが1300℃～1500℃で相対密度100%近傍の緻密な焼結合金が得られる。焼結後、必要ならば焼結合金表面を研摩加工してから反応炉内にセットし、次いで反応炉内を真空に保持しながら焼結合金に液相が生じ、かつ焼結合金の低炭素及び／又は低窒素側では固相となる温度領域内、この温度領域内は焼結合金の組成によって異なるが特に1290℃～1360℃が望ましく、この温度領域内で炉内に $H_2 + H_2O$ 、 $H_2 + CO + CO_2$ などの脱炭性のガスを導入するか、あるいは高真空に保持すると、焼結合金の表面は脱炭又は脱窒処理されて固相となり、前述の様な機構によって焼結合金の表面には焼結合金の内部に比べて結合相の富んだ軟質な層と炭化タングステンと周期律表4a、5a、6a族金属の炭化物、窒化物もしくはこれらの相互固溶体の中の少なくとも1種とでなる金属化合物に富んだ硬

合金を内張りした容器を使用して、スチールボール、超硬合金製ボールもしくは不純物の混入を防ぐために表面被覆したボールと共に乾式で混合粉碎したり、あるいはヘキサシ、アルコール、ベンゼン、アセトンなどの有機溶剤を容器に加えて湿式で混合粉碎する。こうして混合粉碎した粉末は、カーボン又は黒鉛製の焼結用モールドに詰め、真空又は非酸化性ガス雰囲気中でそのまま圧粉体として直接ホットプレスによる高周波加圧焼結もしくは非酸化性雰囲気ガス、例えばAr雰囲気ガスによる加圧焼結によって焼結したり、混合粉碎した粉末を金型成形、押出し成形、スリップキャストによる成形又はラバープレスなどで液圧成形した成形体を必要に応じて焼結温度よりも低い温度で予備焼結及び機械加工した後真空中又は非酸化性ガス雰囲気中で無加圧焼結（普通焼結）、減圧ガス焼結、加圧ガス焼結もしくは機械や油圧加圧しながら焼結することができる。また、このような方法で1度焼結したものを熱間静水圧加圧(HIP)処理を行なって焼結合金の緻

質な層とが交互に積層した表面層が作成される。例えばWC-C₀系焼結合金の場合は、焼結合金内部に比べてC₀に富んだ軟質な層とWCに富んだ硬質な層からなり、
 WC-(WC/TiC/TaC)固溶体-C₀系焼結合金の場合は、焼結合金内部に比べてC₀に富んだ軟質な層とWC及び／又は
 (WC/TiC/TaC)固溶体に富んだ硬質な層が作成される。このとき作成される表面層は、焼結合金の炭素量及び／又は窒素量又は脱炭、脱窒性雰囲気ガスのガス質及び流量もしくは脱炭及び／又は脱窒処理温度と処理時間などによって調整することができ、特に軟質な層の厚み及び組織形態の調整ができる。例えば、焼結合金の炭素量及び／又は窒素量は、焼結合金の表面部と内部とでその差が大きいほど軟質な層が明瞭となり、炭素量及び／又は窒素量の差が小さいと軟質な層が不明瞭で連続的な組織形態となる。また、脱炭及び／又は脱窒処理温度は、その温度から徐冷すると軟質な層の生成がより顕著となる。脱炭処理につい

ては、前述の雰囲気ガスによる方法の他に焼結後の焼結合金をアルミナなどの脱炭力のある粉末中に埋めて加熱する方法によってもよい。焼結合金の表面を脱炭及び／又は脱空処理すると、その処理条件によっては焼結合金の表面層の特に表面には有垢なリ相などが生じることがあるが、この場合は、焼結合金に液相が生じる温度以下で真空焼鈍するか、又は脱炭及び／又は空化処理することによってリ相を分解し健全な組織にすることもできる。

このようにして得た表面層を有する焼結合金の表面に従来の化学蒸着法(CVD)又はイオンプレーティング、スパッタリングなどの物理蒸着法(PVD)によって周期律表4a, 5a, 6a族金属の炭化物、窒化物、酸化物、ホウ化物、ケイ化物、硫化合物及びこれらの相互固溶体並びにアルミニウムの酸化物、窒化物、酸窒化物の中の少なくとも1種の単層又は2種以上からなる多重層の被覆層を形成することができる。焼結合金の表面に生じたリ相の分解は、被覆層の形成工程に行

市販の平均粒径 $0.7\mu\text{m} \sim 3.0\mu\text{m}$ の各種出発原料粉末を使用して、炭素量が化学量論値よりも0.15%高い高炭素領域である86%WC-3%TiC-6%TaC-5%Co(重量%)組成に配合し、これを湿式ボールミル混合乾燥後JIS規格のTNMN332形状が焼上がるように成形し、この成形体を 1400°C で1時間、 $5 \times 10^{-2}\text{Torr}$ の真空中で焼結した。次いで焼結合金を 1330°C で10分間真空中で保持しながら炉内に $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ (1:1)の混合ガスを導入して2分間脱炭処理した。そして再度真空とした後 1250°C で2時間焼鈍を行なった。焼鈍後の焼結合金の表面には、約 $40\mu\text{m}$ 深さに軟質な層と硬質な層とからなる表面層が作成されていた。この表面層を有する焼結合金の表面にCVDによってTiC層を $5\mu\text{m}$ 被覆して得た本発明の製造方法による試料A。

比較として、試料Aと同一出発原料粉末を用いて脱炭ガス導入工程を除き他は全く試料Aと同様の熱履歴を与えた焼結合金の表面にCVDによっ

なうこともできる。

(作用)

本発明の高靱性被覆焼結合金の製造方法は、従来の粉末冶金における焼結合金の製造方法の内、焼結工程をそのまま連続して脱炭及び／又は脱空処理工程を行なったり、又必要ならば従来の被覆層形成工程の前処理として焼鈍又は脱炭及び／又は空化処理を行なって、次にそのまま連続して被覆層の形成工程にすることもできるという簡易な製造方法である。また、本発明の製造方法によって得る被覆焼結合金は、軟質な層と硬質な層とが交互に積層した状態に作成した表面層の表面に耐摩耗性のすぐれた被覆層を形成したもので表面層が被覆焼結合金の靱性を高めて耐欠損性の効果を発揮すると共に耐塑性変形性に対してもすぐれた効果を発揮するものである。このために耐食性及び耐摩耗性にすぐれた被覆層自体の特性を十分に発揮することができるものである。

(実施例)

実施例1

てTiC層を $5\mu\text{m}$ 被覆して得た比較試料B。この比較試料Bの焼結合金は、表面層が存在してなく遊離カーボンの析出がみられるものであった。また、試料Aと同様の出発原料粉末を用いて、炭素量のみ化学量論値である同一組成のものを配合、成形したものを 1400°C で1時間、 $5 \times 10^{-2}\text{Torr}$ の真空中で焼結した焼結合金の表面にCVDによってTiC層を $5\mu\text{m}$ 被覆して得た比較試料C。この比較試料Cの焼結合金は、表面層が存在してないものであった。

こうして得た試料A, B, Cを使用して下記に示す条件で外周旋削による切削試験を行ない、第1表に示す結果を得た。

(a) 耐欠損性試験(乾式切削)

被削材	S48C(HB260)等間隔4
	本スロット入
切削速度	100 m/min
切込み量	1.5 mm
送り速度	0.24 mm/rev

(b) 耐塑性変形性試験 (乾式切削)

被削材 S N C M 4 3 9 (H₈ 2 9 0)
 切削速度 1 5 0 m/min
 切込み量 1 . 5 mm
 送り速度 0 . 4 mm/rev
 切削時間 3 min

以下 余白

第 1 表

試験条件 試料	(a) の耐久損傷試験 欠損までの衝撃回数	(b) の耐塑性変形性試験 塑性変形量 (mm)
本発明による試料 A	6 5 0 0	0 . 0 3
比較による試料 B	9 0 0	0 . 0 4
比較による試料 C	4 0 0 0	0 . 0 9

実施例 2

市販の平均粒径 0 . 7 μ m ~ 7 . 0 μ m の各種出発原料粉末を使用して、炭素量が化学量論値よりも 0 . 2 5 % 高い高炭素領域である 8 5 % W C - 4 % T i C N - 6 % T a C - 5 % C o (重量%) 組成に配合し、これを実施例 1 と同様にして焼結し、この焼結合金を 1 3 4 0 °C で 5 分間 5 × 1 0 ⁻⁴ Torr の高真空中で保持して脱空処理した。次いで、実施例 1 と同様に焼鈍した後 C V D により T i C N を 5 μ m 被覆した。この工程における焼結後の焼結合金表面は、遊離炭素が生じていた。また、脱空処理後の焼結合金の表面は、3 μ m 深さのワ相を有する最表面と軟質な層及び硬質な層からなる 3 0 μ m 深さの表面層が存在していた。さらに、焼鈍後の焼結合金表面は、ワ相がなくなり、軟質な層と硬質な層からなる 3 3 μ m 深さの表面層が存在したものであった。

(発明の効果)

以上の結果、本発明の高靱性被覆焼結合金の

製造方法は、被覆層自体の有する耐摩耗性及び耐食性は勿論のこと耐久損傷性及び耐塑性変形性にすぐれた被覆焼結合金が簡易に得られることから従来から使用されている被覆焼結合金の製造方法から更に耐衝撃性を必要とするような切削用工具、例えばフライス切削用工具、ドリル、リーマ、エンドミルなどの回転用切削工具から耐摩耗用工具、例えばスリッタ、金型工具など、従来の旋削用切削工具やメカニカルシール、ノズル、バルブ、ゲージなどの耐摩耗用工具よりも更に広い用途向けの被覆焼結合金の製造方法として利用できる産業上有用な方法である。

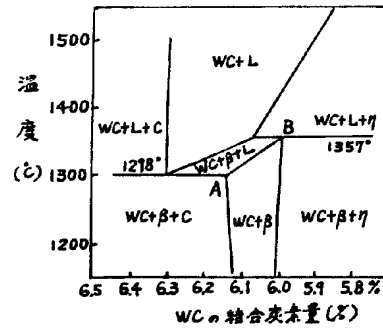
4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、Gurland が示した W - C o - C 三元状態図断面。

第 2 図は、第 1 図に従って高炭素合金側と低炭素合金側によって生じる液相と固相との関係を示す温度範囲の 1 例。

特許出願人 東芝タンガロイ株式会社

第 1 図



第 2 図

